文章编号：1004-0609(2014)08-2107-10

$Sr_2Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$的共沉淀−水热合成及其发光性能

杜红丽[1]，王丽影[1]，许佳斌[1]，陈研文[2]，武利民[1]，郭栋才[2]

(1. 湖南大学 化学化工学院，长沙 410082；
2. 湖南有色冶金劳动保护研究院，长沙 410014)

摘 要：以氨水或碳酸铵为沉淀剂，采用共沉淀−水热合成法制备稀土掺杂铝酸锶发光纳米材料，并优化制备稀土掺杂铝酸锶发光材料的工艺条件。对激活剂、助激活剂、助熔剂的用量、体系的酸碱度和灼烧温度对目标产物发光性能的影响规律进行研究。结果表明：目标产物 $Sr_2Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$属正交晶系，为蓝绿色长余辉纳米材料，主激发峰均在 360 nm 左右；氨水共沉淀法制备的产物主发射峰在 490 nm, 磷光衰减寿命约 30 s；碳酸铵沉淀法制备的产物主发射峰在 460 nm, 磷光衰减寿命约 15 s。

关键词：$Sr_2Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$；共沉淀−水热合成；长余辉；发光性能
中图分类号：O614 **文献标志码**：A

Luminescence properties of $Sr_2Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$ phosphors prepared by co-precipitation hydrothermal method

DU Hong-li[1], WANG Li-ying[1], XU Jia-bin[1], CHEN Yan-wen[2], WU Li-ming[1], GUO Dong-cai[2]

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
2. Hunan Labor Protection Institute of Nonferrous Metals, Changsha 410014, China)

Abstract: Europium and dysprosium co-doped strontium aluminate nanomaterials were prepared by co-precipitation hydrothermal method using ammonia and ammonium carbonate as precipitating agent, and the optimal conditions were determined. The influences, such as the amount of the activator, co-activator, flux, calcined temperature and pH, of the system on the luminescence properties of the products were investigated. The results show that the compound $Sr_2Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$ is orthorhombic aquamarine blue long afterglow nanomaterials, the main excitation peak is around 360 nm, the main emission peak of the phosphors obtained using ammonia as precipitation agent is around 490 nm, with the phosphorescence decay lifetime of 30 s, the main emission peak of the products with ammonium carbonate as precipitation agent is around 460 nm, and its phosphorescence decay lifetime is 15 s. The target products with good long afterglow properties are hopeful to be applied in coating, ceramics, photonic devices and other related fields.

Key words: $Sr_2Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$; coprecipitation-hydrothermal method; long afterglow; luminescence properties

近年来，铝酸盐类长余辉材料，特别是 Eu^{2+}和 Dy^{3+}共掺杂的铝酸锶长余辉材料，由于具有发光亮度高、余辉时间长、耐热、耐辐射、发光效率高[1−2]等优点而被广泛应用于陶瓷业的彩色釉[3]、纺织业的发光纤维[4]、建筑化工业的荧光涂料[5]、电子行业的等离子显示器(PDP)[6]、阴极射线管[7](CRT)和高清电视(DTV)[8]等诸多方面。

自从发现铝酸盐这类性能优异的长余辉发光材料后，许多学者开始致力于采用不同方法合成具有多种晶型结构的发光材料。其中最成熟的合成方法是高温

基金项目：国家自然科学基金资助项目(J1103312)；湖南省自然科学基金资助项目(11JJ5005)；教育部创新团队资助项目(IRT1238)；湖南省科学技术厅科技计划项目(2012GK3156)
收稿日期：2013-08-17；**修订日期**：2013-12-20
通信作者：郭栋才，教授，博士；电话：0731-88821449；E-mail：dcguo2001@hnu.edu.cn

固相法[9]，但因其合成温度高、易烧结、且晶粒粗大、粒径大小不一等缺陷而逐渐被溶胶−凝胶法[10]、化学共沉淀法[11]、燃烧法[12]、水热法[13]等取代。同时，人们还通过研究影响其发光性能的各种因素来拓展其商业利用价值。如 CHEN 等[14]研究了基质组成对 $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ 发光材料的余辉衰减的影响。当 Al/Sr 的摩尔比为 1:1 时，余辉衰减最快；当摩尔比在 2:1 到 12:1 之间时，余辉衰减最慢；ABANTI NAG 等[16]成功合成了 $SrAl_2O_4$:Eu,Dy 发光材料，主要分析了助熔剂 B_2O_3 对其发光性能的影响。分析发现，当 B_2O_3 的量为 0 和 5%时，产物只出现 $SrAl_2O_4$ 晶相，随着 B_2O_3 加入量的增加，B_2O_3 和 $SrAl_2O_4$ 发生反应而出现 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 和 $SrAl_2B_2O_7$ 等晶相。此外，TAKAMI 等[17]研究了稀土离子的掺杂对铝酸盐类发光材料的影响，KAMIYANAGI 等[17]研究了温度对 $SrAl_2O_4$:Eu, Dy 材料长余辉的影响。在此，本文作者将化学共沉淀法和水热合成法有机结合起来，制备出化学纯度较高的 $Sr_2Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$ 长余辉发光材料，探讨体系的酸碱度(pH)、助激活剂用量(n(Dy)/n(Eu))、激活剂用量(n(Eu)/n(Sr))和助熔剂用量($m_{B_2O_3}/m_p$)等主要影响因素对其发光性能的影响。通过正交优化实验寻找制备目标产物的最佳工艺条件，并对目标产物的物相、显微形貌、荧光光谱性能及磷光衰减性能进行分析。

1 实验

1.1 样品的制备

采用共沉淀−水热合成法制备目标产物的方法如下：以氨水或碳酸铵为沉淀剂，取一定量的尿素于烧杯中，加入 20 mL 去离子水搅拌溶解，再加入 16 mL $Al(NO_3)_3$ 和 8 mL $Sr(NO_3)_2$ 溶液以及一定体积的 $Eu(NO_3)_3$ 和 $Dy(NO_3)_3$ 溶液，反应 30 min 后，滴加氨水或碳酸铵沉淀剂，调节溶液 pH 至 4.0~5.0，剧烈搅拌 2 h 后转移至水热反应釜中，在 140 ℃下恒温反应 12 h，冷却至室温，抽滤、洗涤 2~3 次，鼓风干燥后产品加入一定量的固体硼酸作为助熔剂，充分研磨后得到前躯体。取一定量的前躯体于刚玉坩埚中，以颗粒状的活性炭为还原气氛，在马弗炉内焙烧 2 h 制得发光粉体。

1.2 样品的测试与表征

荧光光谱采用 HITACHIF−4500 测定，固体荧光，操作电压为 400 V，狭缝为 5.0 nm。磷光寿命衰减光谱也采用 HITACHIF−4500 测定。XRD 采用德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析，测试条件如下：Cu K_α(λ=1.54187Å)；扫描速度为 0.5 s、扫描步长为 0.02°；扫描范围为 5°~80°。扫描电镜采用日本日立公司 S4800 型冷场发射扫描电镜。

2 结果与讨论

2.1 制备条件对目标产物发光性能的影响规律

激活剂用量以铕用量与锶用量的摩尔比(n(Eu)/n(Sr))表示，助激活剂用量以镝用量与铕用量的摩尔比(n(Dy)/n(Eu))表示，反应体系的酸碱度用 pH 表示，助熔剂用量以硼酸质量与沉淀的质量比($m_{B_2O_3}/m_p$)表示，灼烧温度用 T 表示。其中以氨水为共沉淀剂，共沉淀−水热合成制备的目标产物编号以 N 开头，以碳酸铵为共沉淀剂，共沉淀−水热合成的目标产物编号以 C 开头。

2.1.1 激活剂用量变化对目标产物发光性能的影响

在助激活剂用量(n(Dy)/n(Eu))为 2、体系的酸碱度(pH)为 7.5、助熔剂用量($m_{B_2O_3}/m_p$)为 0.06、灼烧温度为 1200 ℃的条件下，以氨水或碳酸铵为共沉淀剂，讨论激活剂用量(n(Eu)/n(Sr))的变化对目标产物发光性能的影响。不同激活剂用量条件下制备的目标产物荧光光谱数据见表 1，其荧光发射光谱如图 1 所示。表 1 中，N001~N006 表示以氨水为共沉淀剂时，制备目标产物所用到的激活剂用量分别为 0.005，0.010，0.015，0.020，0.030 和 0.040；C001~C006 表示以碳酸铵为共沉淀剂时，制备目标产物所用到的激活剂用量分别为 0.005，0.010，0.015，0.020，0.030 和 0.040。

由表 1 和图 1 可知，在不同共沉淀剂作用下，激活剂用量对目标产物发光性能的影响与沉淀剂的种类

表 1 不同激活剂用量条件下制备的目标产物荧光光谱数据

Table 1 Fluorescence spectra data of products prepared under different amounts of activator

No.	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	I/a.u.	No.	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	I/a.u.
N001	360.0	488.5	1194	C001	359.0	497.5	1169
N002	360.0	488.5	2474	C002	360.0	496.0	2984
N003	359.5	489.0	2602	C003	359.5	497.5	3369
N004	360.0	488.5	3720	C004	361.0	496.5	3448
N005	360.5	488.0	3262	C005	361.5	496.5	3398
N006	360.0	488.0	3260	C006	361.0	496.5	3203

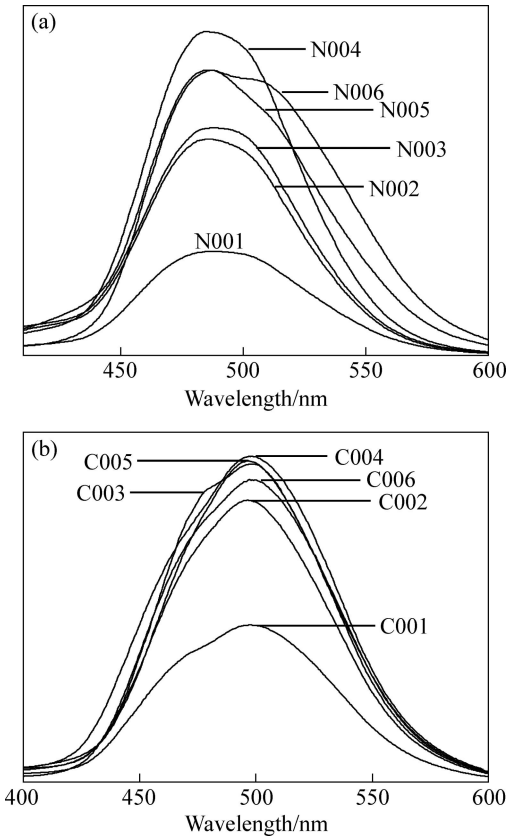

图 1　不同激活剂用量条件下以氨水和碳酸铵为沉淀剂制备的目标产物荧光发射光谱

Fig. 1　Emission spectra of target products using ammonia (a) ammonium carbonate (b) as precipitant under different amounts of activator

无关，而且两种不同共沉淀剂制备的稀土掺杂铝酸锶发光材料的主激发波长在 360 nm，荧光发射光谱呈现带状。其中氨水共沉淀−水热合成的目标产物主发射峰位置在 488 nm；碳酸铵共沉淀−水热合成的目标产物主发射峰位置在 496 nm。随着激活剂用量的变化，发光材料的主激发峰波长位置基本没有移动，说明发光中心所处的晶体场没有因激活剂用量的改变而发生明显的变化，但发射峰的强度却发生了明显的变化。当激活剂用量(n(Eu)/n(Sr))在 0.005~0.02 之间时，发射峰强度明显呈递增趋势；当激活剂用量(n(Eu)/n(Sr))超过 0.02 时，发射峰强度开始降低。这是因为 Eu^{2+}进入铝酸锶晶格中，占据与其半径相近的 Sr^{2+}的位置成为发光中心，因基质晶格中 Sr^{2+}的缺陷数目一定，能够进入基质中的激活剂量有限，同时，随着激活剂用量的增加，荧光强度增加，当激活剂用量达到一定值时，会出现浓度猝灭，荧光强度下降[18]。

2.1.2　酸碱度变化对目标产物发光性能的影响

在激活剂用量(n(Eu)/n(Sr))为 0.02，助激活剂用量(n(Dy)/n(Eu))为 2，助熔剂用量(m_b/m_p)为 0.1，灼烧温度为 1200 ℃的条件下，以氨水或碳酸铵为共沉淀剂，讨论体系酸碱度的变化对目标产物发光性能的影响。不同酸碱度条件下制备的目标产物的荧光光谱数据见表 2，其荧光发射光谱如图 2 所示。表 2 中，N101~N105 表示以氨水为共沉淀剂时，制备目标产物所用 pH 分别为 7.0，7.5，8.0，8.5 和 9.0；C101~C105 表示以碳酸铵为共沉淀剂时，制备目标产物所用 pH 分别为 7.0，7.5，8.0，8.5 和 9.0。

表 2　不同酸碱度条件下制备的目标产物荧光光谱数据

Table 2　Fluorescence spectra data of products prepared under different pH values

No.	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	I/a.u.	No.	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	I/a.u.
N101	363.0	488.0	3274	C101	359.0	497.5	1669
N102	363.5	488.0	3766	C102	361.0	496.5	3448
N103	363.5	489.0	4883	C103	361.5	496.0	3581
N104	363.0	489.5	5083	C104	359.5	496.5	4184
N105	363.0	489.0	4374	C105	359.0	496.0	4109

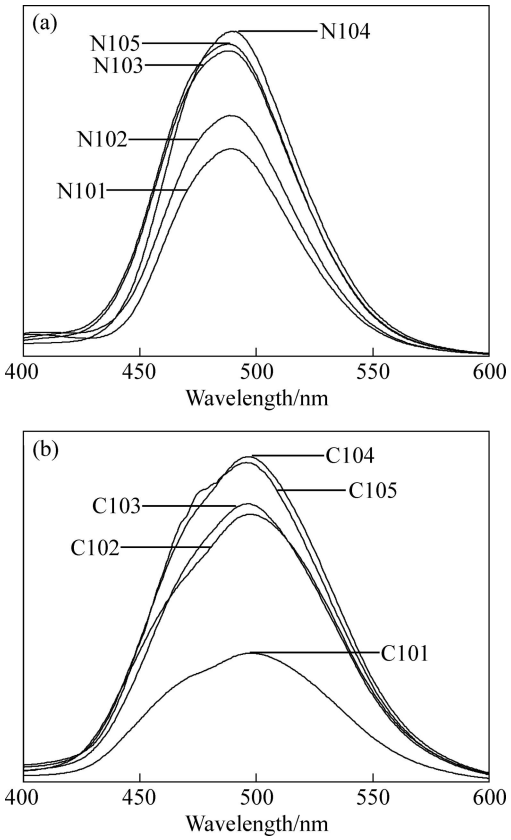

图 2　不同酸碱度条件下以氨水和碳酸铵为共沉淀剂制备的目标产物荧光发射光谱

Fig. 2　Emission spectra of target products using ammonia (a) ammonium carbonate (b) as precipitant under different pH values

由表 2 和图 2 可知，以氨水或者碳酸铵为共沉淀剂，体系酸碱度(pH)的变化对目标产物发光性能的影响与沉淀剂的种类无关。随着体系酸碱度的增大，目标产物的荧光发射峰强度逐渐增强，这可能是由于当 pH 在 7~8 之间时，随着体系 pH 值的增加，各金属离子按照溶度积规律大量沉淀，但非完全沉淀，导致荧光效果较弱；当体系的 pH 为 8.5 时，体系中的各种金属离子基本完全沉淀，目标产物荧光发射峰强度最大，荧光效果最佳。当体系的 pH 值大于等于 9 时，荧光发射峰强度开始降低，可能是由于体系中 OH^- 过多，使前驱体沉淀物产生团聚，从而影响目标产物的相对发光强度。

2.1.3 助熔剂用量变化对目标产物发光性能的影响

在激活剂用量(n(Eu)/n(Sr))为 0.02、体系的酸碱度(pH)为 8.5、助激活剂用量(n(Dy)/n(Eu))为 2、灼烧温度为 1200 ℃的条件下，以氨水或碳酸铵为共沉淀剂，讨论助熔剂用量变化对目标产物发光性能的影响。不同助熔剂用量条件下制备的目标产物荧光光谱数据见表 3, 其荧光发射光谱如图 3 所示。表 3 中，N201~N205 表示以氨水为共沉淀剂时，制备目标产物所用助熔剂用量分别为 0.04，0.06，0.08，0.10 和 0.12；C201~C205 表示以碳酸铵为共沉淀剂时，制备目标产物所用助熔剂用量分别为 0.04，0.06，0.08，0.10 和 0.12。

由表 3 和图 3 可知，以氨水或碳酸铵为共沉淀剂，助熔剂用量对目标产物的发光性能的影响与沉淀剂的种类无关。随着助熔剂用量($m_{B_2O_3}/m_p$)在 0.04~0.1 范围内增加时，目标产物的荧光发射峰强度逐渐增强并达到最大值；当助熔剂用量($m_{B_2O_3}/m_p$)为 0.12 时，发射峰强度已经开始下降。这是由于掺入助熔剂能降低固相反应温度，促进稀土掺杂离子进入晶格，使体系充分反应。当助熔剂用量低时，助熔作用不明显，只有少量激活剂离子进入晶格，目标产物的发光强度较差，随着助熔剂用量的增加，更多的激活剂离子进入晶格，形成陷阱中心和发光中心，目标产物的发光强度明显增强；当助熔剂用量过高时，会造成产物在烧结过程中形成较多的玻璃态，粘附在刚玉坩埚上不易取出，同时，基质中硼酸含量的增加，进入晶格中的硼酸含量也相应的增加，减少形成陷阱中心和发光中心，从而影响材料的发光性能[19]。

表 3 不同助熔剂用量条件下制备的目标产物荧光光谱数据

Table 3 Fluorescence spectra data of products prepared under different amounts of flux

No.	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	I/a.u.	No.	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	I/a.u.
N201	362.0	488.0	2700	C201	360.5	497.0	2980
N202	362.5	488.0	3731	C202	361.0	496.5.0	4184
N203	362.5	488.5	4324	C203	361.5	473.05	4830
N204	362.0	489.5	5083	C204	361.5	463.05	5419
N205	362.0	489.5	4370	C205	360.5	463.5	5303

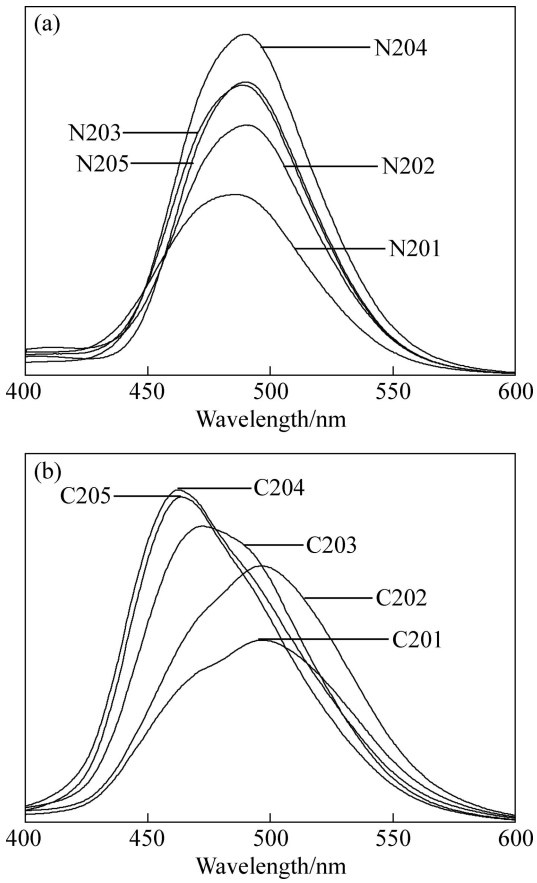

图 3 不同助熔剂用量条件下以氨水和碳酸铵为沉淀剂制备的目标产物荧光发射光谱

Fig. 3 Emission spectra of target products using ammonia (a) and ammonium carbonate (b) as precipitant under different amounts of flux

2.1.4 助激活剂用量变化对目标产物发光性能的影响

在激活剂用量(n(Eu)/n(Sr))为 0.02、体系酸碱度(pH)为 8.5、助熔剂用量($m_{B_2O_3}/m_p$)为 0.1，灼烧温度为 1200 ℃的条件下，以氨水或碳酸铵为共沉淀剂，讨论助激活剂用量变化对目标产物发光性能的影响。不同助激活剂用量条件下制备的目标产物荧光光谱数据见表 4，其荧光发射光谱如图 4 所示。表 4 中，N301~N306 表示以氨水为共沉淀剂时，制备目标产物所用助激活剂用量分别为 0.5，1.0，2.0，3.0 和 4.0；C301~C306 表示以碳酸铵为共沉淀剂时，制备目标产物所用助激活剂用量分别为 0.5，1.0，2.0，3.0 和 4.0。

由表 4 和图 4 可知，以氨水或碳酸铵为共沉淀剂，

表 4　不同助激活剂用量条件下制备的目标产物荧光光谱数据

Table 4　Fluorescence spectra data of products prepared under different amounts of co-activator

No.	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	*I*/a.u.	No.	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	*I*/a.u.
N301	362.0	488.0	3960	C301	362.0	463.0	3716
N302	362.5	489.0	4326	C302	360.5	461.5	4516
N303	362.5	489.0	5083	C303	360.5	463.0	5394
N304	362.0	489.5,	4816,	C304	360.0	460.5	5152
N305	362.0	471.5	4370	C305	360.0	461.0	4997
N306	362.0	488.0	3960	C306	362.0	463.0	3716

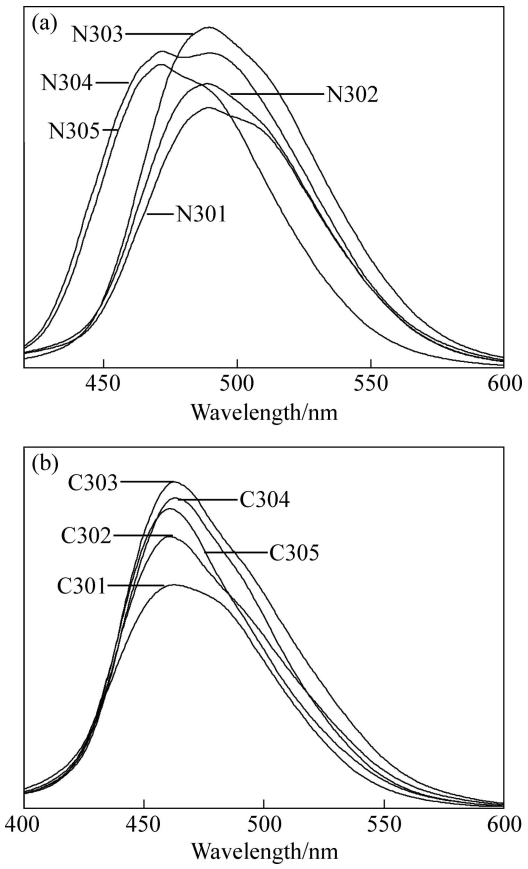

图 4　不同助激活剂用量下以氨水和碳酸铵为沉淀剂制备的目标产物荧光发射光谱

Fig. 4　Emission spectra of target products using ammonia (a) and ammonium carbonate (b) as precipitant under different amounts of co-activator

助激活剂用量(n(Dy)/n(Eu))对目标产物的发光性能的影响与沉淀剂种类无关。在助激活剂用量(n(Dy)/n(Eu))变化范围内，主激发峰均在 362 nm，荧光强度先增加后减弱，这是因为助激活剂 Dy^{3+}在发光材料中所起到的作用与掺入晶格中 Eu^{2+}之间的距离和用量有关。Dy^{3+}的半径为 0.103 nm，接近于 Sr^{3+}的半径(0.117 nm)，同时，Dy^{3+}进入晶格中也会占有 Sr^{3+}的晶格位置；当晶格中 Eu^{2+}与 Dy^{3+}的距离一定时，才能起到最好的辅助激活作用，从而增加发光材料的发光强度和发光寿命。当晶格中 Dy^{3+}浓度太低时，Eu^{2+}与 Dy^{3+}之间距离较远，相互间作用较弱，以至于 Dy^{3+}的存在对 Eu^{2+}外层电子影响较小，随着 Dy^{3+}掺杂量进一步增加，接近 Dy^{3+}的 Eu^{2+}也增多，相互之间作用力增强，发射峰强度逐渐增大；而当 Dy^{3+}作为辅助激活剂的量达到饱和后再增加其掺杂量，Dy^{3+}与 Eu^{2+}距离过近，会影响 Eu^{2+}发光中心的浓度，产生浓度猝灭使其发射强度下降[20]。

2.1.5　灼烧温度变化对目标产物发光性能的影响

在激活剂用量(n(Eu)/n(Sr))为 0.02，体系的酸碱度(pH)为 8.5、助激活剂用量(n(Dy)/n(Eu))为 2、助熔剂用量($m_{B_2O_3}/m_p$)为 0.1 的条件下，以氨水或碳酸铵为共沉淀剂，讨论灼烧温度变化对目标发光性能的影响。不同灼烧温度下制备的目标产物荧光光谱数据见表 5，其荧光发射光谱如图 5 所示。表 5 中，N401~N404 表示以氨水为共沉淀剂时，制备目标产物所用灼烧温度分别为 900，1000，1100 和 1200 ℃；C401~C404 表示以碳酸铵为共沉淀剂时，制备目标产物所用灼烧温度分别为 900，1000，1100 和 1200 ℃。

由表 5 和图 5 可知，随着灼烧温度的升高，目标产物的荧光发射强度明显增加。当灼烧温度为 900 ℃和 1000 ℃时，灼烧后的产品的荧光发射峰强度很小，这可能有两个方面的原因：1) 低温下，大量的激活剂离子 Eu^{3+}不能被还原为 Eu^{2+}，从而不能起到发光中心的作用；2) 低温下，Eu^{2+}不能进入基质的晶格中，无法形成真正意义上的发光中心，因而荧光较弱或者几乎没有。当灼烧温度为 1100 ℃，只有小部分激活剂 Eu^{2+}进入晶格中，导致发光效果较差，因而 1100 ℃时目标产物的发射峰强度较低；而当温度为 1200 ℃，经还原形成的 Eu^{2+}完全进入晶格中，发光中心的浓度有所增加，发光强度明显提高；当灼烧温度超过 1200 ℃

表 5　不同灼烧温度下制备的目标产物的荧光光谱数据

Table 5　Fluorescence spectra data of products prepared under different calcination temperatures

No.	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	*I*/a.u.	No.	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	*I*/a.u.
N401	–	–	–	C401	–	–	–
N402	362.5	510.5	47.38	C402	362.5	460.0	70.31
N403	362.5	511.5	871.3	C403	362.5	461.5	3981
N404	362.5	510.5	5083	C404	362.5	463.0	5419

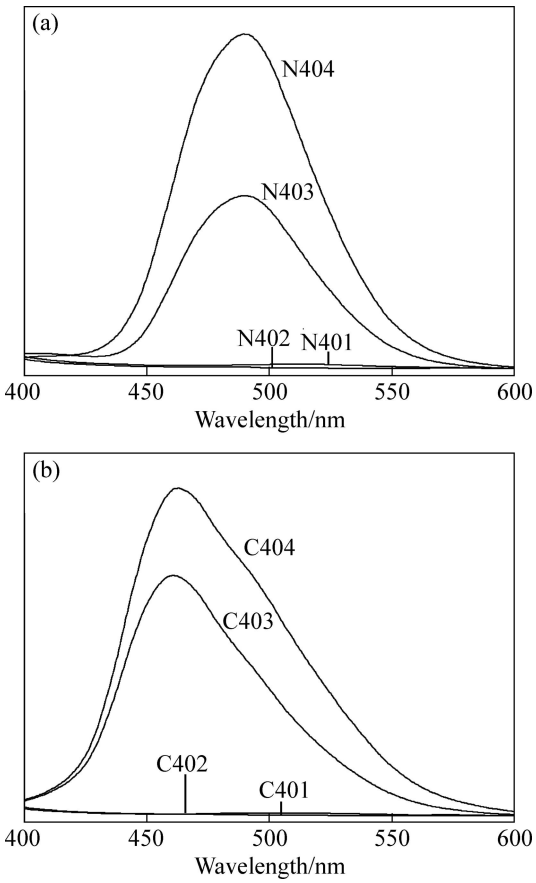

图 5 不同灼烧温度条件下以氨水和碳酸铵为共沉淀剂制备的目标产物荧光发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of target products using ammonia (a) and ammonium carbonate (b) as precipitant under different calcination temperatures

甚至更高时，合成的产物易发生烧结现象，体积收缩现象较严重，产物内形成的陷阱能级减少，从而导致发光强度下降[21]。

2.2 制备条件对目标产物晶型的影响规律

在研究稀土掺杂铝酸锶发光材料的过程中发现，在适量助熔剂的辅助下，不同的灼烧温度对材料的晶型结构影响最大，因此，在激活剂用量(n(Eu)/n(Sr))为 0.02、体系的酸碱度(pH)为 8.5、助激活剂用量(n(Dy)/n(Eu))为 2、助熔剂用量($m_{B_2O_3}/m_p$)为 0.1 的条件下，以氨水或碳酸铵为共沉淀剂，讨论灼烧温度变化对目标产物晶型结构的影响。在不同灼烧温度下的 X 射线衍射谱图如图 6 所示。

由图 6 可知，两种共沉淀剂制备的目标产物 X 射线衍射光谱晶相均较为复杂，并随着温度的升高，$Sr_4Al_{14}O_{25}$ 的衍射峰强度明显增强[21]。在温度为 900 ℃时，产物以 $SrAl_2O_4$ 晶相为主，混杂少许的 $SrAl_4O_7$ 和 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 晶相，结晶度较差；在温度为 1100 和 1200 ℃时，与标准卡比对，可知产物基质中主要含有 $SrAl_2O_4$、$Sr_4Al_{14}O_{25}$ 两种晶相的衍射峰与文献[22]的报道相似。研究结果表明：在灼烧温度为 1200 ℃的条件下制备的铝酸锶类长余辉发光材料的晶体尺寸可达到纳米级，且晶相均一。因此，在制备条件的正交优化实验过程中，设定灼烧温度为 1200 ℃。

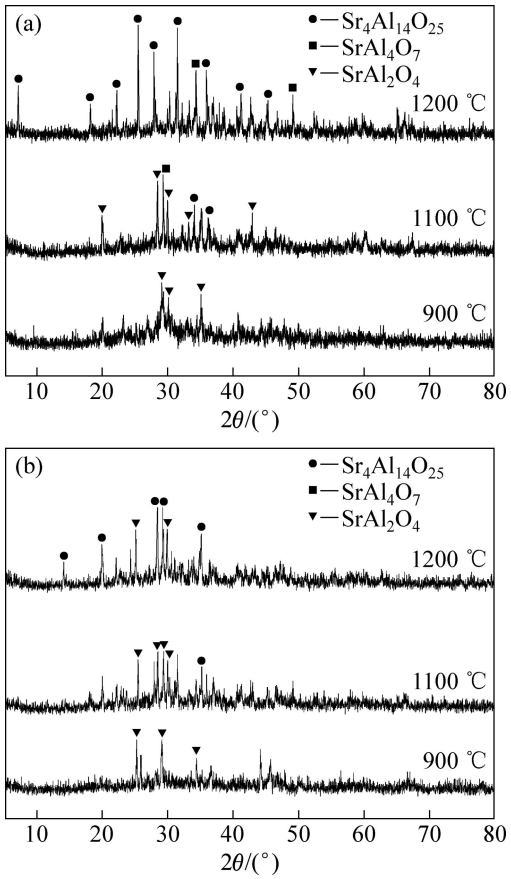

图 6 不同灼烧温度条件下以氨水和碳酸铵为沉淀剂制备的目标产物 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of target products using ammonia (a) and ammonium carbonate (b) as precipitant under different calcination temperatures

2.3 共沉淀−水热合成法制备条件的优化

通过单因素优选实验确定了影响稀土掺杂铝酸锶发光性能主要因素有：激活剂用量(n(Eu)/n(Sr))、体系的酸碱度(pH)、助熔剂的用量($m_{B_2O_3}/m_p$)、助激活剂的用量(n(Dy)/n(Eu))。为了更进一步对制备条件进行优化，在 1200 ℃灼烧温度下，选用 $L_9(3^4)$正交表对以上因素进行正交优化实验。

采用极差分析法对实验结果进行数据分析，分析结果表明，氨水共沉淀−水热合成法制备目标产物的较优工艺条件为：体系的酸碱度为 8，助激活剂用量

(n(Dy)/n(Eu))为 1:1，激活剂用量(n(Eu)/n(Sr))为 0.03 和助熔剂用量($m_{B_2O_3}/m_p$)为 0.08。碳酸铵共沉淀−水热合成法制备目标产物的较优工艺条件为：激活剂用量(n(Eu)/n(Sr))为 0.01，助激活剂用量(n(Dy)/n(Eu))为 1:1，反应体系的 pH 值为 8 以及助熔剂的用量($m_{B_2O_3}/m_p$)为 0.1。

在正交优化实验条件下制备出目标产物，并对其进行 XRD、SEM、荧光性能以及磷光性能等分析。

2.4　X 射线衍射分析

以氨水或碳酸铵为共沉淀剂，在最优工艺条件下制备出的目标产物的 XRD 谱如图 7 所示。由图 7 可以看出，谱线(a)中结果与标准卡(JCPDS52—1876)相一致，从 RD 谱可以看出，在该条件下获得了单一的 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 纯相，属于正交晶系, 其中 a=2.478 nm，b=0.8487 nm，c=0.4886 nm。表明在该工艺条件下，各种助剂用量有助于 Sr 和 Al 反应充分，形成均一的富铝相，同时保持晶相的完整性；而在谱线(b)中除含 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 的特征衍射峰外，还出现 $SrAl_4O_7$ 和 $SrAl_2O_4$ 两种晶相的特征衍射峰，这可能由于使用碳酸铵为沉淀剂时，反应过程中出现了碳酸锶，在反应温度下碳酸锶分解，因此生成的颗粒尺寸较大，影响了物相扩散，导致最后反应不充分，晶型转化不够完全，结晶度较差[23]。同时，在谱线(a)和(b)中均未出现 Eu 和 Dy 的相关衍射峰，说明掺入少量 Eu 和 Dy 并未对晶型结构造成影响。

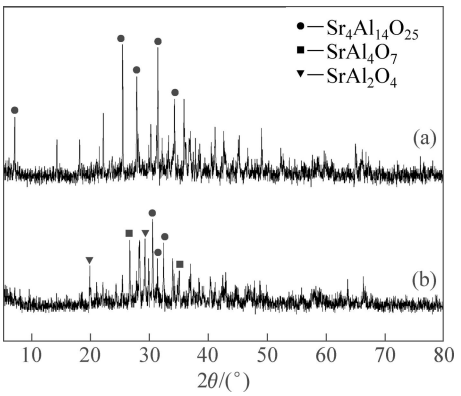

图 7　以氨水和碳酸铵为沉淀剂制备的目标产物的 XRD 谱

Fig. 7　XRD patterns of phosphors designed using ammonia (a) and ammonium carbonate (b) as precipitants

2.5　扫描电镜分析

以氨水或碳酸铵为共沉淀剂，在最优工艺条件下制备出的目标产物的 SEM 像如图 8 所示。从图 8 可以看出，目标产物颗粒均已达到纳米水平。氨水共沉淀法制得的产物是直径约为 50 nm，长度约为 200 nm 的棒状结构(见图 8(a)和(b))，粒度分布较为均匀，分散性较好，但是可能由于产物颗粒的一次粒径过小，具有较高的比表面能，形成一个不稳定的热力学体系，在颗粒之间产生范德华键或者化学键，从而导致颗粒表面易与其他原子结合成动力学稳定的体系而造成团聚[24]。由图 8(c)和(d)可以看出，碳酸铵共沉淀法得到

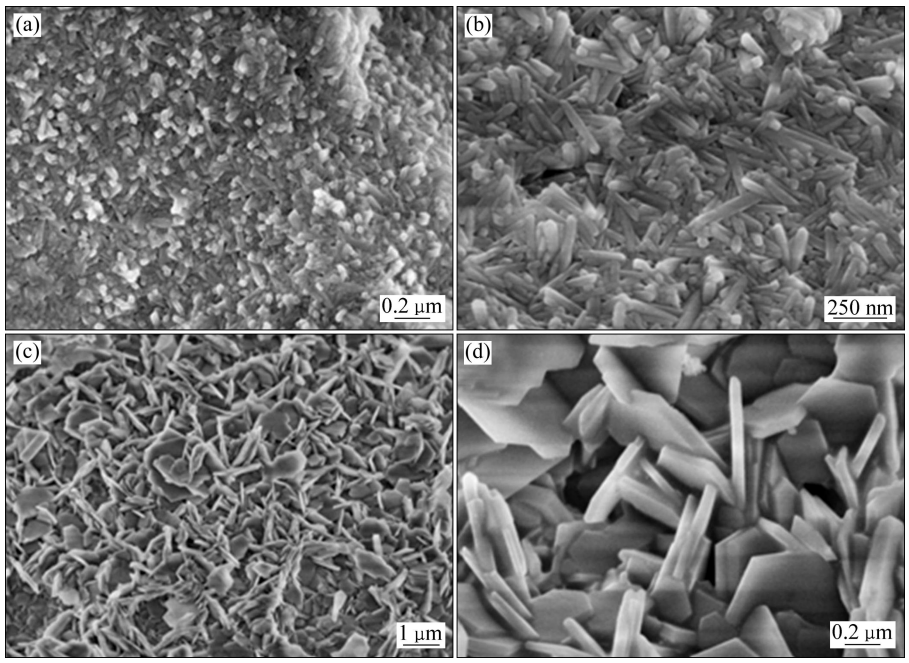

图 8　以氨水和碳酸铵为沉淀剂制备的目标产物的 SEM 像

Fig. 8　SEM images of obtained phosphors using ammonia ((a), (b)) and ammonium carbonate ((c), (d)) as precipitants

的粉体为厚 50 nm 的片状结构，除因颗粒尺寸小而造成的团聚外，还可能由于形成碳酸锶对高温固相反应阻碍而出现堆积现象。

2.6 荧光性能分析

分别以氨水和碳酸铵为沉淀剂，重复 3 组实验，得到的目标产物的荧光光谱数据见表 6。

表 6 以氨水为沉淀剂时重复实验制备产物的荧光光谱数据

Table 6 Fluorescence spectrum data of target phosphors by repeated experiment

Experiment No.	λ_{ex1}/nm	λ_{ex2}/nm	λ_{em}/nm	I/a.u
1	267.0	362.0	490.5	5400
2	267.0	362.0	490.5	5384
3	267.0	362.0	490.5	5381

氨水共沉淀法制备的产物的激发和反射光谱如图 9 所示。

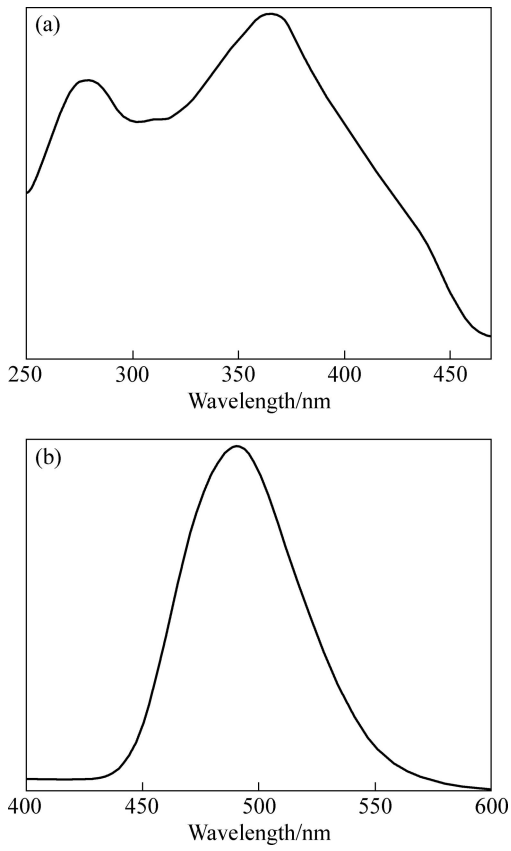

图 9 氨水共沉淀法制备的产物的激发光谱和发射光谱

Fig. 9 Excitation (a) and emission (b) spectra of target phosphors using ammonium carbonate as precipitant

表 7 以碳酸铵为沉淀剂重复实验制备产物荧光光谱数据

Table 7 Fluorescence spectrum data of target phosphors by repeated experiment

Experiment No.	λ_{ex1}/nm	λ_{ex2}/nm	λ_{em}/nm	I/a.u
1	275.0	360.0	460.5	7525
2	275.0	360.0	460.5	7505
3	275.0	360.0	460.5	7480

碳酸铵共沉淀法制备的产物的激发光谱和发射光谱如图 10 所示。

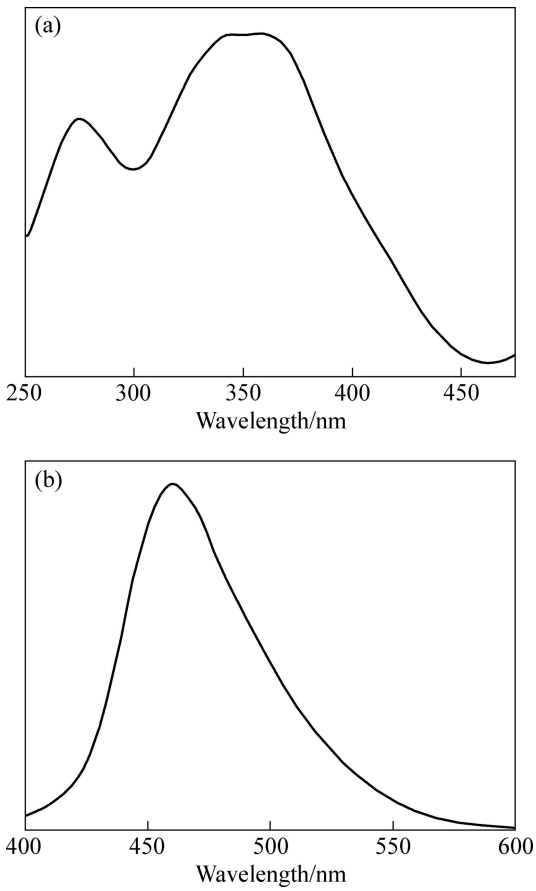

图 10 碳酸铵共沉淀法制备的产物的激发光谱和发射光谱

Fig. 10 Excitation (a) and emission (b) spectra of target phosphors using ammonia as precipitant

两种不同沉淀剂制备的稀土掺杂铝酸锶长余辉发光材料的荧光光谱如图 9 和 10 所示。结合表 7、图 9(a)和图 10(a)可以发现，产物的激发光谱带在 250~450 nm 范围内，与已有研究参照，发现激发峰向短波方向移动。其中主激发峰出现在 360 nm 附近，在 400 nm 附近逐渐变弱。根据文献[24]报道，这是由于发光粉体的量子尺寸效应。当发光粉体的尺寸达到纳米程度时，材料中连续的能带会分裂为孤立的能级，而能级间的

间距会随着微粒的减小而增大，从而导致电子跃迁的动能增大，就需要更高的能量才能激发电子使发光粉体发光，也就出现激发峰向短波长方向移动现象。同时，观察氨水和碳酸铵两种沉淀剂制备出的产物对应的发射光谱谱图，其对应的主发射峰分别在 490 nm、460 nm 左右，向短波长方向偏移，这可能与发光中心离子 Eu^{2+}所处的晶格环境有关。因为 Eu^{2+}在碱土金属铝酸盐中主要表现为 $4f^65d^1\rightarrow4f^7$ 态的能级跃迁，而 Eu^{2+}中的 5d 电子处于外层裸露状态，这样 5d 电子与晶格的作用可能会更为紧密些，就导致 4f 与 5d 的混合能态被晶格环境分割开，从而导致发射峰蓝移[26]。

2.7　磷光性能分析

目标产物的磷光寿命衰减曲线见图 11。根据 LIN 等[24]报道，磷光衰减快慢与制备的发光粉体晶粒尺寸有关，尺寸过小会造成粉体内部晶格缺陷减少导致衰减过快；同时，若发光粉体表面区域过大有助于形成发光中心，从而减缓磷光衰减。由图 11 可知，在较优工艺条件下制备的目标产物的磷光衰减过程，包含快速衰减和慢速衰减两个过程，且发光强度呈现非指数衰减，与文献[21]中的相符。其中氨水共沉淀−水热合成法制备的目标产物，磷光初始强度大，磷光衰减寿命约 30 s；碳酸铵共沉淀−水热合成法制备的目标粉体，磷光衰减寿命约为 15 s.当目标产物磷光寿命衰减曲线的光强度减至 0 时，肉眼仍能观测到目标产物的磷光。

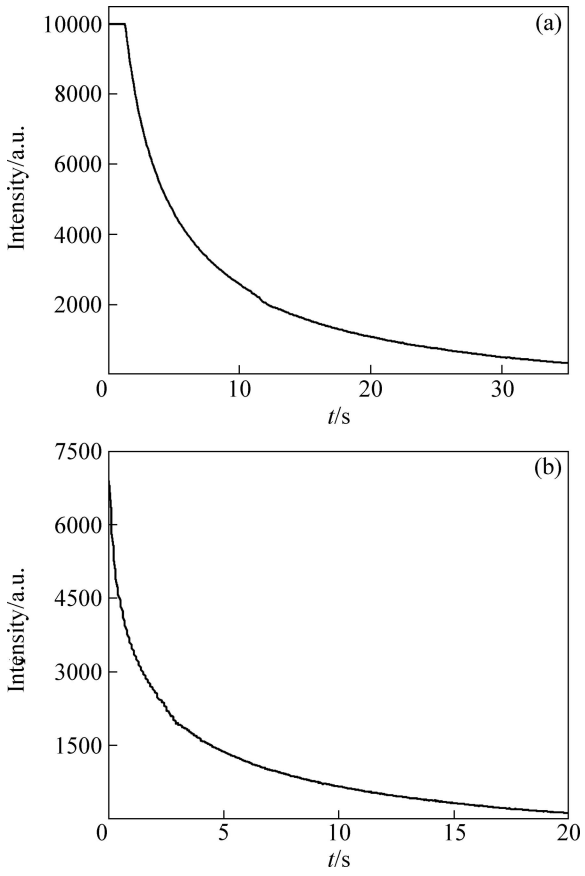

图 11　以氨水和碳酸铵为沉淀剂制备的目标产物的磷光衰减曲线

Fig. 11　Decay curve of the target products using ammonia (a) or ammonium carbonate (b) as precipitant

3　结论

1) 以氨水或碳酸铵为共沉淀剂，采用共沉淀−水热法合成稀土掺杂铝酸锶长余辉发光材料通过对制备条件进行正交实验优化，确定了氨水共沉淀−水热合成法制备目标产物的较优工艺条件：激活剂用量(n(Eu)/n(Sr))为 0.03，反应体系的酸碱度 pH 为 8，助激活剂用量(n(Dy)/n(Eu))为 1:1，助熔剂用量($m_{B_2O_3}/m_p$)为 0.08；碳酸铵共沉淀−水热合成法的制备目标产物较优工艺条件：激活剂用量(n(Eu)/n(Sr))为 0.01，反应体系的酸碱度 pH 为 8，助激活剂用量(n(Dy)/n(Eu))为 1:1，助熔剂用量($m_{B_2O_3}/m_p$)为 0.10。

2) 通过对目标产物进行 XRD、SEM、荧光光谱和磷光衰减寿命分析，结果表明：在最佳工艺条件下制备的目标产物均为正交晶系 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 晶相，长余辉表现为蓝绿色。以氨水共沉淀−水热法制备出了径长 50 nm、长 200 nm 的棒状结构纳米材料，其磷光衰减寿命为 35 s,；以碳酸铵共沉淀−水热法制备出了厚 50 nm 的片状结构纳米材料，其磷光衰减寿命为 15 s。

REFERENCES

[1] BLASSE G, WANMAKER W L, BRIL A. Fluorescence of Eu^{2+} activated alkaline-earth aluminates[J]. Philip Res Rep, 1968, 115(6): 201−206.

[2] POORT S H M, BLOKPOEL W P, BLASSE G. Fluorescence of Eu^{2+} in barium and strontium aluminate and gallate[J]. Chem Mater, 1995, 7(8): 1547−1551.

[3] SELVIN YEŞILAY KAYA, BEKIR KARASU. Process parameters determination of phosphorescent pigment added, frit-based wall tiles vetrosa decoretions[J]. Ceramics International, 2012, 38(4): 2757−2766.

[4] GE Ming-qiao, GUO Xue-feng, YAN Yan-hong. Preparetion and study on the structure and properties of rare-earth luminescent fiber[J]. Textile Research Journal, 2012, 82(7): 677−684.

[5] HÖLSÄ J, LAAMANEN T, LASTUSAARI M, NIITTYKOSKI J, NOVÁK P. Electronic structure of the $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ persistent

luminescence[J]. Journal of Rare Earths, 2009, 27(4): 550−554.

[6] KUBOTA S, YAMANE H, SHIMADA M. A new luminescent material, $Sr_3Al_{10}SiO_{20}:Tb^{3+}$[J]. Chemical Material, 2002, 14(10): 4015−4016.

[7] LIN Chun-che, XIAO Zhi-ren, GUO Guang-yu, CHAN Ting-shan, LIU Ru-shi. Versatile phosphors $ABPO_4$ in white light-emitting diodes: Collocated characteristic analysis and theoretical calculations[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(9): 3020−3028.

[8] FELDMANN C, JUSTEL T, RONDA C R, SCHMIDT P. Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application[J]. Adv Funct Mater, 2003, 13(7): 511−516.

[9] GYŐRI Z, HAVASI V, MADARÁSZ D, TÁTRAI D, BRIGANCZ T, SZABÓ G, KÓNYA Z, KUKOVECZ Á. Luminescence properties of Ho^{3+} co-doped $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} long-persistent phosphors synthesized with a solid-state method[J]. Journal of Molecular Structure, 2013, 1044(24): 87−93.

[10] XIAO Li-yuan, XIAO Qin, LIU Ying-liang. Preparation and characterization of flower-like $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ phosphors by sol-gel process[J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(1): 39−43.

[11] 陈 巍, 李新海, 王志兴, 郭华军, 岳 鹏, 李灵均. 共沉淀法制备 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 过程中加料速度对其性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 1956−1963.
CHEN Wei, LI Xin-hai, WANG Zhi-xin, GUO Hua-jun, YUE Peng, LI Ling-jun. Influence of feeding rate on performance of $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ cathode materials prepared by co-precipitation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(7): 1956−1963.

[12] XUE Zhi-ping, DENG Su-qing, LIU Ying-liang, LEI Bing-fu, XIAO Yong, ZHANG Ming-tao. Synthesis and luminescence properties of $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ hollow microspheras via a solvothermal co-precipitation method[J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(3): 241−246.

[13] BEM D B, DEJENE F B, LUYT A S, SWART H C. Luminescence studies of a combustion-synthesized blue-green $BaAl_xO_y:Eu^{2+},Dy^{3+}$ nanoparticles[J]. Physica B: Condensed Matter, 2012, 407(10): 1561−1565.

[14] XUE Zhi-ping, DENG Su-qing, LIU Ying-liang. Synthesis and luminescence properties of $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ nanosheets[J]. Physica B: Condensed Matter, 2012, 407(18): 3808−3812.

[15] CHEN Ai-cherng, CHEN Teng-ming. Sol-gel synthesis and the effect of boron addition on the phosphorescent properties of $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ phosphors[J]. Journal of Materials Research, 2000, 16(3): 644−651.

[16] ABANTI N, KUTTY T R N. Role of B_2O_3 on the phase stability and long phosphorescence of $SrAl_2O_4$:Eu,Dy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 354(1/2): 221−231.

[17] OHTA M, TAKAMI M. Influence of co-doping rare-earth ion on lasting phenomena of Eu-doped strontium aluminate phosphor[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(3): G171−G174.

[18] KAMIYANAGI Y, KITAURE M, KANEYOSHI M. Temperature dependence of long-lasting afterglow in $SrAl_2O_4$:Eu,Dy phosphor[J]. Journal of Luminescence, 2007, 122/123: 509−511.

[19] 王仁清. 激发波长和 Eu^{2+}的掺杂量对 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$发光性能的影响[J]. 发光学报, 2011, 31(5): 686−690.
WANG Ren-qing. Effects of excitation wavelength and the Eu^{2+}-doped content on phosphorescence of $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2011, 31(5): 686−690.

[20] XIE Wei, WANG Yin-hai, ZOU Chang-wei, LIANG Feng, QUAN Jun, ZHANG Jun, SHAO Le-xi. Effect of H_3BO_3 on the phase stability and long persistence properties of $Sr_{3.96}Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}_{0.01},Dy^{3+}_{0.02}$ phosphor[J]. Chin Phys B, 2013, 22(5): 056101-1−6.

[21] KSHATRI D S, AYUSH K, PIYUSH J. Effects of Dy concentration on luminescent properties of $SrAl_2O_4$:Eu phosphors[J]. Electron Optics, 2013, 124(17): 2974−2978.

[22] CHANG Chih-cheng, YANG Che-yuan, LU Chung-hsin. Preparation and photoluminescence properties of $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$ phosphors synthesized via the microemulsion route[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2013, 24(5): 1458−1462.

[23] 宋 洁, 徐 晓, 张 娜, 李彩霞, 李 强. 水热法合成 $Sr4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$长余辉发光材料及其性能研究[J]. 功能材料, 2011, 29(1): 82−87.
SONG Jie, XU Xiao, ZHANG Na, LI Cai-xia, LI Qiang. Synthesis of long afterglow phosphor $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$ by hydrothermal method and its luminescent properties[J]. Functional Materials, 2011, 29(1): 82−87.

[24] KURAPOVA O Y, KONAKOV V G, GOLUBEV S N, USHAKOV V M, ARCHAKOV I Y. Cryochemical methods for manufacturing nanosized ceramics and ceramic precursor powders with low agglomeration degree: A review[J]. Rev Adv Mater Sci, 2012, 32(2): 112−132.

[25] LIN Yuan-hua, ZHANG Zhong-tai, ZHANG Feng, TANG Zi-long, CHEN Qing-ming. Preparation of the ultrafine $SrAl_2O_4$:Eu,Dy needle-like phosphor and its optical properties[J]. Materials Chemistry and Physics, 2000, 65(1): 103−106.

[26] PENG Tian-you, JIN Liu-hua, YANG Huan-ping, YAN Chun-hua. Synthesis of $SrAl_2O_4$:Eu,Dy phosphor nanometer powders by sol-gel processes and its optical properties[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 25(1): 68−72.

(编辑 龙怀中)